

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи.

НИЦЗЯ-ЦЗАНЬ

«НИТРИЛЬНЫЕ
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ДВУХ И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ
ПЛАТИНЫ»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т Д И С С Е Р Т А Ц И И
Н А С О И С К А Н И Е У Ч Е Н О Й С Т Е П Е Н И
К А Н Д И Д А Т А Х И М И Ч Е С К ИХ Н А У К

МОСКВА — 1961

Научный руководитель

доктор химических наук В. А. ГОЛОВНЯ.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учрежде-
ния, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседа-
нии Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты, за 10 дней будет опубликовано в газе-
те «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в *мае*

с диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения Хими-
ческих наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата

19/IV - 61г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР *кандидат хим. наук*

М. А. ГЛУШКОВА

М.А.Глушкина

Введение

Нитрильные соединения платины изучались с 1915 года Л. А. Чугаевым, затем В. В. Лебединским и В. А. Головня. За последние годы работы, посвященные синтезу и изучению свойств нитрильных соединений платины и других благородных металлов отсутствуют, хотя в этой области существует еще много неясного и противоречивого.

В задачу нашего исследования в первую очередь входил вопрос установления аналогии между динитрильными и диаминовыми соединениями платины — II. В качестве нитрилов был взят весь ряд жирных нитрилов (CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, п— $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, п— $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$) и один из ароматических — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

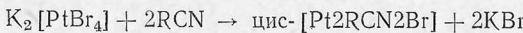
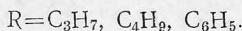
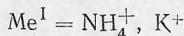
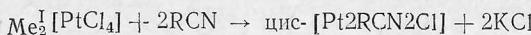
Исследованы далее реакции динитрильных соединений платины — II с аммиаком и этилендиамином.

Во-вторых, мы пытались синтезировать и изучить состав и свойства динитрильных соединений платины — IV со всеми указанными выше нитрилами, которые в литературе представлены весьма мало. На основании полученных рядов новых нитрильных соединений платины мы изучали их химические и физико-химические свойства.

Располагая большим количеством примеров нитрильных комплексных соединений платины с различными по составу нитрилами, мы попытались вскрыть влияние длины углеродной цепи нитрилов на свойства того или иного комплексного соединения платины, связанного с нитрилом.

I. Диацидодинитрильные соединения двухвалентной платины

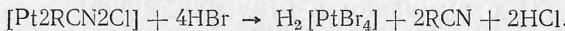
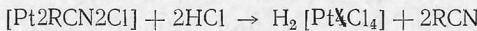
Наши исследования показали, что при действии ацетонитрила (CH_3CN), пропионитрила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$), бутиронитрила (п— $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$), валеронитрила (п— $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$) и бензонитрила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) на тетрахлороплатоаты и тетрабромоплатоаты калия и аммония образуются дихлородинитрильные и дибромодинитрильные соединения по уравнениям:



Их цис-конфигурация была доказана нами при помощи реакции Н. С. Курнакова. Во всех случаях взаимодействия $[\text{Pt}2\text{RCN}2\text{X}]$ с тиомочевиной, наблюдалось образование тетра-тиомочевинных соединений.

Для выяснения возможности получения тетранитрильных соединений типа $[\text{Pt}(\text{RCN})_4]\text{Cl}_2$ из хлороплатинита или дихлородинитрильной платины с избытком нитрила были поставлены опыты при разных температурах и давлениях. Все наши попытки получить соединение $[\text{Pt}(\text{RCN})_4]\text{Cl}_2$ не дали положительного результата.

Исследование скорости реакций расщепления полученных соединений типа $[\text{Pt}2\text{RCN}2\text{X}]$ с помощью соляной и бромистоводородной кислот показало, что все эти соединения превращаются в тетрацидоплатоаты по уравнениям:



Однако, скорость реакции расщепления кислотой у нитрильных соединений различна, что, по-видимому, зависит от различной степени прочности связи нитрилов с центральным атомом платины. В результате этого ряда исследований оказалось, что легче всего в тетрахлороплатотат — ион $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ — превращается дихлородипропионитрил — платина, а медленнее всего — дихлородибензонитрил — платина.

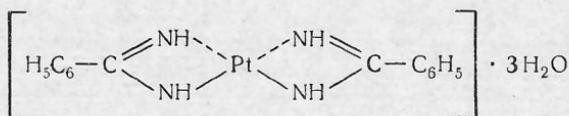
II. Аномальные аммиачно-нитрильные соединения двухвалентной платины.

При действии аммиака на дихлоро-динитрильные соединения двухвалентной платины — $[\text{Pt}2\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}2\text{Cl}]$, $[\text{Pt}2\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}2\text{Cl}]$, $[\text{Pt}2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}2\text{Cl}]$ образуются аномальные аммиачно-нитрильные соединения типа $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, аналогично соединениям Чугаева, Лебединского и Головни.



Здесь R = C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅.

При нагревании [Pt2C₄H₉CN₂Cl] или [Pt2C₆H₅CN₂Cl] с аммиаком получаются, кроме вышеуказанных аномальных соединений еще черного цвета продукты реакции. Наиболее тщательно изучен нами состав такого соединения:



Это указывает на химическое взаимодействие между RCN и NH₃ за счет образования амидина /амидин-реакция/.

Интересно отметить, что окраска полученных хлороплатоатных производных для аммиачно-нитрильных соединений различна.

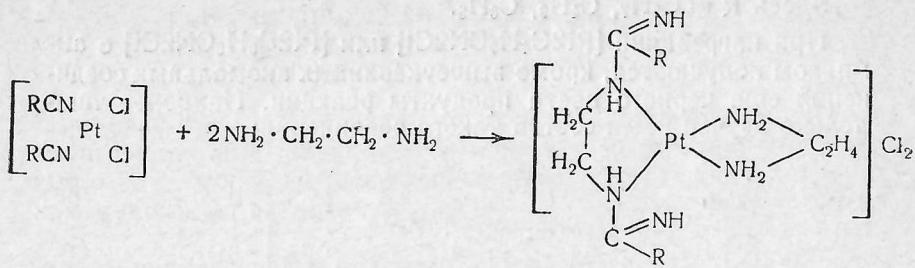
Обнаружение изменения окраски у аммиачно-нитрильных соединений может служить дополнительным примером, показывающим на наличие разной структуры в соединениях подобных соли Магнуса.

III. Аномальные этилендиамино-динитрильные соединения двухвалентной платины

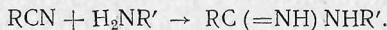
В литературе было описано только одно этилендиамино-нитрильное соединение Pt⁺², это — [Pt(CH₃CN)₂(En)₃]Cl₂, полученное действием концентрированного этилендиамина на [Pt₂CH₃CN₂Cl]. Авторы считают, что молекула этилендиамина замещает два хлора, а остальные две молекулы этилендиамина присоединяются к нитрилам, содержащимся во внутренней сфере комплекса.

Для того чтобы доказать, что «лишние» этилендиамины в таком аномальном соединении не занимают самостоятельных мест, и что во внутренней сфере комплекса происходит аминдин-реакция, мы поставили перед собой задачу выделить такое соединение, в котором содержатся одновременно два нитрила и два этилендиамина, а не три, как это получено было раньше. Если бы нам удалось синтезировать такое соединение, то это дало бы еще доказательство в пользу объяснения такой реакции, как реакции амидирования.

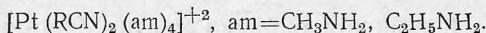
Тогда «аномальные» этилендиаминово-нитрильные соединения двухвалентной платины типа [Pt(RCN)₂(En)₂]⁺² можно было бы объяснить только в соответствии со схемой.



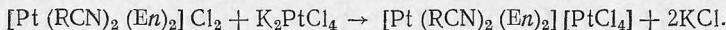
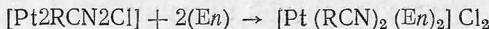
Принципиально говоря, в органической химии есть примеры, когда реакция между нитрилами и аминами происходит:



С этой точки зрения можно объяснить не только образование $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{En})_2]^{+2}$, но и $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{En})_3]^{+3}$ или



Действительно, для получения $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ были найдены условия. При действии 20% водного раствора этилендиамина на дихлородинитрильные соединения типа $[\text{Pt}_2\text{RCN}_2\text{Cl}]$, мы получили соединение $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{En})_2]^{+2}$ по уравнениям:

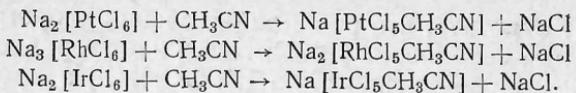


Здесь $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$.

Отношение дихлоро-дibenzonитрильного соединения к этилендиамину отличается от других динитрильных соединений тем, что на холода этилендиамин не реагирует с $[\text{Pt}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}_2\text{Cl}]$, а при нагревании на водяной бане реакция идет по нескольким направлениям. Образуются кроме $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{En})_2]^{+2}$, еще $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{En})]^{+2}$ и $[\text{Pt}(\text{En})_2]^{+2}$. Поэтому достаточно чистое соединение состава $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{En})_2]^{+2}$ нам не удалось получить.

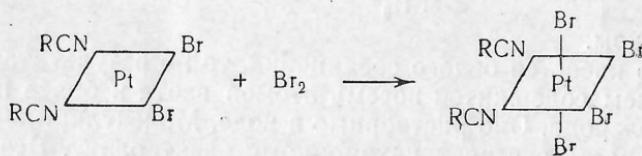
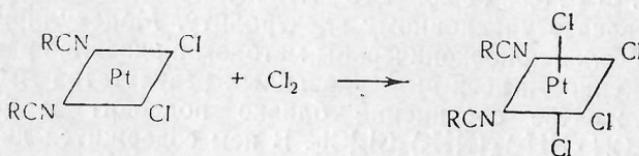
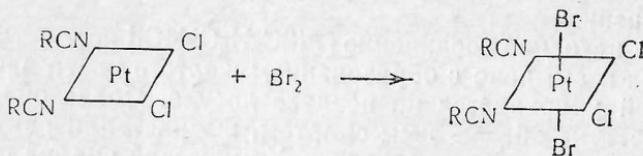
IV. Динитрильные тетрацидные комплексные соединения четырехвалентной платины

Непосредственное взаимодействие гексахлоридов платины, родия и иридия с ацетонитрилом приводит к замещению только одного хлора на нитрил и получаются мононитрильные соединения по уравнениям:

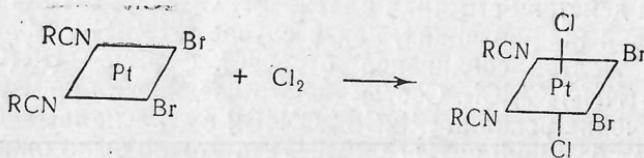


Нам требовалось установить: является ли этот факт следствием запрета принципиального порядка, или существуют условия для синтеза нитрильных соединений Pt^{+4} , в которых может удержаться и две молекулы нитрилов, а не одна, как это было получено раньше.

Наши опыты показывают, что путем окисления динитрильных соединений $[\text{Pt}_2\text{RCN}_2\text{X}]$ хлором и бромом в хлороформе или бромоформе можно получить такие соединения, в которых сохраняется две молекулы нитрилов и получаются динитрил-тетрахлоро-платина, динитрил-тетрабромо-платина и динитрил-дихлородибромо-платина по уравнениям:



Здесь $R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$



Здесь $R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$.

Следует отметить, что реакция окисления хлором дибромодинитрильных соединений $[Pt_2RCN_2Br]$ идет гораздо сложнее, чем окисление соединения типа $[Pt_2RCN_2Cl]$ и происходит в нескольких направлениях.

V. Взаимодействие тетрахлородинитрильных соединений $[Pt_2RCN_4Cl]$ с аммиаком и этилендиамином

Реакция динитрильных соединений четырехвалентной платины с аммиаком идет гораздо сложнее чем у двухвалентной платины. Сложность эта видна из того, что реакции идут, по-видимому, в нескольких направлениях, а поэтому очень трудно выделить чистое соединение с достаточным выходом. Мы далеко не полностью смогли изучить эти направления реакции и выделены только четыре достаточно определенных по составу соединения.

Когда исходное соединение $[Pt_2C_2H_5CN_4Cl]$ полностью растворяется в аммиаке с образованием желтого цвета раствора, последний упаривается на воздухе досуха. После обработки сухого остатка абсолютным спиртом, выкристаллизовываются два соединения — белое и желтое. Химический анализ показывает, что соотношение атомов в желтом соединении таково: $Pt : N : C = 1 : 5,99 : 6,23$. Его молекулярная электропроводность отвечает трёхионному электролиту. Молекулярный вес был определен криоскопическим методом и оказался равен 481. По совокупности всех вышеуказанных результатов мы считаем, что желтое соединение близко подходит к формуле $[Pt(C_2H_5CN \cdot NH_3)_2(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$. В нем содержится две молекулы амидина $R-C(\text{NH}_2)=\text{NH}$ в результате амидирования нитрила аммиаком.

Что касается белого соединения, то по результатам анализа, в нем содержится восемь атомов азота и более пяти атомов углерода. Оно растворимо в воде. Молекулярная электропроводность отвечает пятиионному электролиту. Все это как будто-бы указывает на образование соединения гексаминовового типа $[Pt(C_2H_5CN \cdot NH_3)_2(NH_3)_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$. Но выделить его в чистом состоянии нам не удалось.

При действии аммиака на $[Pt_2C_6H_5CN_4Cl]$ реакция идет так же в двух направлениях, как в случае $[Pt_2C_2H_5CN_4Cl]$. Полученное желтое соединение отвечает формуле $[Pt(C_6H_5CN \cdot NH_3)_2(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$. Состав белого соединения не изучен.

Изучение реакции $[Pt_2C_2H_5CN_4Cl]$ с этилендиамином представляет больший интерес в том, что можно было ожидать образования разнообразных по составу продуктов — $[Pt(En)_3]Cl_4$,

$[\text{Pt}(\text{RCN})_2\text{EnCl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{En})_2]\text{Cl}_4$ и их зеркальных изомеров. Но эта реакция идет тоже очень сложно и по нескольким направлениям. Мы выделили только одно соединение — $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{En})_2]\text{Cl}_4$.

VI. Исследование некоторых физико-химических свойств нитрильных комплексных соединений

1. Для сравнения термоустойчивости динитрильных соединений двух и четырехвалентной платины, была проведена запись их термограмм, на основании которых составлены таблицы №№ 1 и 2:

Таблица I

Температурные эффекты нитрильных соединений платины — II

Соединения	Температура °C				Соединения	Температура °C	
	I эффект	II эффект	III эффект	IV эффект		I эффект	II эффект
$[\text{Pt}2\text{CH}_3\text{CN}2\text{Cl}]$	254				$[\text{Pt}2\text{CH}_3\text{CN}2\text{Br}]$	248	467
$[\text{Pt}2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}2\text{Cl}]$	112	130	179	209	$[\text{Pt}2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}2\text{Br}]$	195	458
$[\text{Pt}2\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}2\text{Cl}]$	172	220			$[\text{Pt}2\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}2\text{Br}]$	165	220
$[\text{Pt}2\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}2\text{Cl}]$	152	220			$[\text{Pt}2\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}2\text{Br}]$	90	152
$[\text{Pt}2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}2\text{Cl}]$	220				$[\text{Pt}2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}2\text{Br}]$	223	

Таблица 2

Температурные эффекты нитрильных соединений платины — IV

Соединение	Температура °C	
	I эффект	II эффект
$[\text{Pt}2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}4\text{Cl}]$	215	300
$[\text{Pt}2\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}4\text{Cl}]$	210	248

Расшифровка термического распада показывает, что для соединений типа $[\text{Pt}2\text{RCN}2\text{X}]$ при нагревании разрушается сначала связь между платиной и нитрилами.

Из таблицы 2 видно, что температура разложения двух изученных соединений четырехвалентной платины выше чем аналогичных по составу соединений двухвалентной платины.

2. Были определены плотность, показатели преломлений, молекулярный объем и рефракция координат и магнитные восприимчивости некоторых из синтезированных нами нитрильных соединений для того, чтобы охарактеризовать под-

робнее сравнительные свойства этих своеобразных соединений по всему ряду /см. табл. 3/.

Таблица 3

Соединение	Показатели преломления			Молекулярный объем	Сжатие молекулярного объема %	Молекулярная рефракция соединения R	Рефракция координации RCN—Pt ⁺² —Cl
	N _p	N _m	N _s				
[Pt ₂ CH ₃ CN ₂ Cl]	1,540	—	1,773	124,04	17,84	45,57	22,76
[Pt ₂ C ₂ H ₅ CN ₂ Cl]	1,504	1,668	1,737	154,15	17,61	53,93	26,96
[Pt ₂ C ₃ H ₇ CN ₂ Cl]	1,490	1,930	1,682	198,25	9,88	67,54	33,77
[Pt ₂ C ₄ H ₉ CN ₂ Cl]	1,478	1,490	1,674	—	—	—	—
[Pt ₂ C ₆ H ₅ CN ₂ Cl]	1,612	—	1,784	229,50	8,58	—	—
[Pt ₂ CH ₃ CN ₂ Br]	1,668	—	1,754	—	—	—	—

3. Изучены спектры поглощения нитрильных соединений платины II и IV в органических растворителях в видимой и ультрафиолетовой области. Эти результаты показали, что положение второй полосы у соединений типа [Pt₂RCN₂X] зависит от величины дипольного момента свободных нитрилов, но не зависит от длины цепи нитрилов. У соединений типа [Pt₂RCN₂Cl], содержащих алифатические нитрилы, максимум полосы поглощения во всех случаях одинаков при $\lambda = 319 \text{ мкм}$. При замене хлора в соединении типа [Pt₂RCN₂Cl] на бром, получается смещение максимума второй полосы в длинноволновую сторону. Все соединения типа [Pt₂RCN₂Br], где RCN-алифатические нитрилы, имеют максимум при $\lambda = 336 \text{ мкм}$, но картина полосы поглощения у соединений, включающих во внутреннюю сферу ароматические нитрилы [Pt₂C₆H₅CN₂Cl] иная. У этих соединений отсутствует полоса поглощения от 280 мкм до 400 мкм.

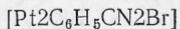
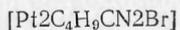
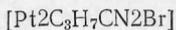
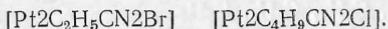
4. При изучении инфракрасных спектров этих нитрильных соединений нами было обнаружено, что частота валентного колебания связи C≡N у соединений типа [Pt₂RCN₂X] увеличивается приблизительно на 46–50 см⁻¹ по сравнению со свободными нитрилами. Инфракрасные спектры аммиачно-нитрильных соединений двухвалентной платины показывают в них отсутствие характерной тройной связи C≡N, но имеются, по-видимому, двойные связи C=N, что согласуется с предположением об амидировании нитрилов в таких соединениях, кроме этого интересно отметить, что ИК-спектры соединения [Pt(CH₃CN)₂(NH₃)₄][PtCl₄] розового и зеленого цвета одинаковы. Исходя из этого, можно сделать вывод, что у этих соединений все внутрисферные адденды имеют одинаковый характер и одинаково координируются с центральным атомом двухвалентной платины.

Выводы

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Показано, что водные растворы хлороплатинита и бромоплатинита калия или аммония в реакции с нитрилами (CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, $\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) образуют один и тот же тип соединений: $[\text{Pt}2\text{RCN}2\text{X}]$ где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

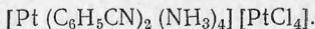
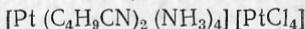
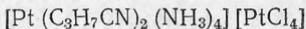
Синтезировано 7 новых динитрильных соединений Pt — II.



Установлен их состав, цис-конфигурация и некоторые свойства.

2. Доказано, что ни при каких благоприятных условиях синтезировать тетранитрильные соединения Pt^{+2} не удалось.

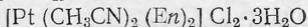
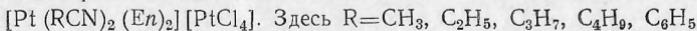
3. Показано, что при действии аммиака на $[\text{Pt}2\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}2\text{Cl}]$, $[\text{Pt}2\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}2\text{Cl}]$ и $[\text{Pt}2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}2\text{Cl}]$ образуются аммиачно-нитрильные соединения типа $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Синтезировано три новых соединения состава:



4. Обнаружены разные окраски у одного и того же типа соединения $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, (аналог соли Магнуса).

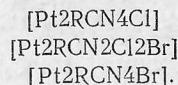
5. Высказаны предположения, что в аммиачно — динитрильных соединениях происходит амидин — реакция при взаимодействии с аммиаком и координационное число двухвалентной платины остается равным четырем.

6. Показано, что соединение типа $[\text{Pt}2\text{RCN}2\text{Cl}]$ с 20% раствором этилендиамина реагирует с образованием соединения состава $[\text{Pt}(\text{RCN})_2(\text{En})_2]\text{Cl}_2$, включающего не более двух молекул этилендиамина. Синтезировано 6 новых диэтилендиамино — динитрильных соединений



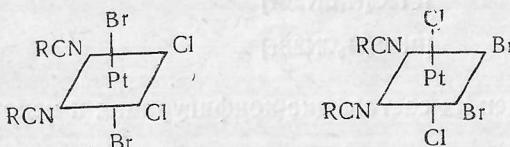
На примере этих соединений еще раз доказана реакция амидирования между нитрилами и этилендиамином.

7. Проведены реакции окисления хлором и бромом различных динитрильных соединений Pt^{+2} в растворах хлороформа или бромоформа; показано, что в этих условиях образуются динитрил — тетраацайдоплатиновые соединения. Синтезировано 12 новых соединений общих формул:



Здесь $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 .

8. Показана принципиальная возможность получения этим методом изомерных хлоро — бромидов платины — IV



9. Изучена реакция $[\text{Pt}2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}_4\text{Cl}]$ и $[\text{Pt}2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}_4\text{Cl}]$ с аммиаком и выделены соединения $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{NH}_3)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{NH}_3)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Эти соединения также объяснимы при допущении амидин-реакции между нитрилом и аммиаком, а координационное число четырехвалентной платины сохраняется равным шести.

10. Для полученных нитрильных соединений двух и четырехвалентной платины изучен ряд химических и физико-химических свойств: термоустойчивость, показатели преломления, плотность, спектры поглощения, инфракрасные спектры, магнитная восприимчивость, взаимодействие с кислотами, способность растворяться в некоторых растворителях и др.

Основной материал диссертации опубликован в следующих статьях.

1. В. А. Головня, Ни Цзя-Цзань Ж. Неорг. химии 5, 7, 1474 /1960/
2. В. А. Головня, Ни Цзя-Цзань. Ж. Неорг. химии 5, 9, 1954 /1960/
3. В. А. Головня, Ни Цзя-Цзань Ж. Неорг. химии VI, 1, 124 /1961/.
4. В. А. Головня, Ни Цзя-Цзань Ж. Неорг. химии. VI, 1, 131 /1961/.